



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 02 F 1/52

⑥⑦ EP 0 340 353 B1

⑩ DE 38 76 792 T 2

2

②① Deutsches Aktenzeichen:	38 76 792.9
⑥⑥ Europäisches Aktenzeichen:	88 304 010.7
⑥⑥ Europäischer Anmeldetag:	4. 5. 88
⑥⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	8. 11. 89
⑥⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	16. 12. 92
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	24. 6. 93

⑦③ Patentinhaber:  
Suido Kiko K.K., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:  
Schroeter, H., Dipl.-Phys.; Fleuchaus, L., Dipl.-Ing.;  
Lehmann, K., Dipl.-Ing., 8000 München; Wehser, W.,  
Dipl.-Ing., 3000 Hannover; Gallo, W., Dipl.-Ing. (FH),  
Pat.-Anwälte, 8900 Augsburg

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
DE, FR, GB, SE

⑦② Erfinder:  
Hasegawa, Takao, Toda-shi Saitama-ken, JP;  
Onitsuka, Takuya, Sagami-hara-shi Kanagawa-ken,  
JP; Suzuki, Minoru, Edogawa-ku Tokyo, JP; Ehara,  
Yasuhiro, Tokyo, JP; Hashimoto, Katsuhiko,  
Yamato-shi Kanagawa-ken, JP

⑤④ Flockungsmittel für die Wasserbehandlung.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 38 76 792 T 2

DE 38 76 792 T 2

Deutsches Patent P 38 76 792.9-08

Europäisches Patent EP 0 340 353

Suido Kiko Kabushiki Kaisha

Unser Aktenzeichen: se-de-12 (b,f)

08. März 1993

L/pe

## **FLOCKUNGSMITTEL FÜR DIE WASSERBEHANDLUNG**

### ***Technisches Gebiet***

Die Erfindung bezieht sich auf die Behandlung von Wasser einschließlich Abwasser.

### ***Stand der Technik***

Bei der Wasserreinigung und bei der Behandlung von Abwässern werden verschiedene Arten von Flockungsmitteln verwendet, um Verunreinigungen und andere Substanzen zu entfernen, die in dem Wasser enthalten sind. Z. B. werden Aluminiumsulfat, anorganische niedermolekulare Flockungsmittel, wie Ferrichlorid, anorganische polymere Flockungsmittel, wie polymerisiertes Aluminiumchlorid (PAC), und organische polymere Flockungsmittel, wie Polyacrylamid, verwendet.

Obwohl die Verwendung von Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) wegen seiner relativ geringen Kosten am populärsten ist, ist dieses Flockungsmittel nicht ein hoch-wirksames Flockungsmittel. Die Aggregationsgeschwindigkeit ist nämlich niedrig, die Größe der gebildeten Flocken ist klein, und eine angemessene Aggregation wird nicht erreicht, insbesondere, wenn die Temperatur des behandelten Wassers niedrig ist. Auch vermindert Aluminiumsulfat die Alkalinität so stark, daß große Mengen basischer Chemikalien oder anderer Aggregationshilfen zusammen damit verwendet werden müssen.

Eine Lösung von Ferrichlorid ( $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) bietet mehrere Aggregationsvorteile, wie die Bildung größerer Flocken und eine wirksame Mitfällung mit verschiedenen Arten von Schwermetallen. Aber eine Lösung von Ferrichlorid ist korrosiv und hat nicht eine hohe Stabilität. Außerdem muß sie mit gelöschtem Kalk verwendet werden, was wiederum in der Produktion einer sehr großen Menge von Schlamm resultiert. Das Trocknen oder Verbrennen solchen Schlamms tendiert dazu, eine sekundäre Umwelt-Verschmutzung hervorzurufen.

Polymerisiertes Aluminiumchlorid (PAC) ( $\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}$ ) wurde in der letzten Zeit umfangreich anstelle von Aluminiumsulfat verwendet wegen seiner Fähigkeit, eine angemessene Aggregation selbst bei niedrigen Temperaturen zu erreichen und relativ schnell Flocken zu bilden. Da jedoch der Produktionsvorgang von PAC viele schwierige Bedingungen mit sich bringt, die schwer zu steuern sind, sind Produkte gleichförmiger Qualität, die das gleiche Niveau von Aggregationseigenschaften haben, schwer zu erzielen. Darüber hinaus sind die Kosten von PAC viel höher als die von Aluminiumsulfat.

Polyacrylamid ( $\text{CH}(\text{CO})(\text{NH}_2)\text{CH}_2$ )<sub>n</sub> und andere organische polymere Flockungsmittel bilden größere Flocken bei höheren Geschwindigkeiten. Aber sie bringen einen ernsthaften Nachteil mit sich, daß das behandelte Wasser nicht immer sicher ist.

Ferner werden in solchen Aggregations- und Fällungs-Verfahren, wie sie oben angegeben sind, oft Aggregationshilfen zusammen mit Hauptflockungsmitteln verwendet. Aktivierte Kieselsäure ist eines solcher Aggregationshilfsmittel, das weitgehend verwendet wird. Aber die aktivierte Kieselsäure hat einen wichtigen Nachteil darin, daß sie ihre Aggregationsfähigkeit nicht aufrechterhalten kann, wenn sie für längere Zeit gelagert wird. Aktivierte Kieselsäure, die normalerweise hergestellt wird durch Zugabe von Säure zu Kieselsäure, geliert in kurzer Zeit, und gelierte Kieselsäure kann nicht als Flockungsmittel verwendet werden. Aktivierte Kieselsäure kann nur für etwa einen Tag nach ihrer Herstellung als Aggregationshilfsmittel verwendet werden.

Die Patentbeschreibung GB 618 895 bezieht sich auf die Klärung von Abwässern der Kohlenwäsche durch Zusetzen eines koagulierenden Mediums, wie Aluminiumsulfat oder Natriumaluminat und auch lösliche Silika. Das Gewichtsverhältnis von Metallbestandteil zu Silika ist 2:1. Das Silika-Sol enthält zwischen 0,1 und 3 %  $\text{SiO}_2$ , und 0,3 % in den Beispielen. Wenn 10 Gewichtsprozent Aluminiumsulfat-Lösung verwendet wird, ist das Molverhältnis von Silizium zu Metall etwa 0,43. Das Silika-Sol ist teilweise neutralisiert, was einen hohen pH-Wert anzeigt.

Die Patentbeschreibung DE 971 180 bezieht sich ebenfalls auf die Wasserbehandlung unter Verwendung eines Silika-Sols, das zu einer Lösung eines Eisen- oder Aluminiumsalzes hinzugefügt wird. Die Molverhältnisse können berechnet werden als Silizium zu Aluminium 0,023 bis 0,22 und Silizium zu Eisen 0,05 bis 0,45, welche Werte sehr ähnlich zu den oben genannten sind. In beiden Fällen ist das Silizium nur ein Flockungshilfsmittel.

### ***Die Erfindung***

Die Erfindung schafft ein Flockungsmittel für die Wasserbehandlung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es eine wässrige Lösung enthält, die einen pH-Wert nicht größer als 2 hat und die eine Polykieselsäure, die eine Grenzviskosität nicht kleiner als zweimal diejenige von Monokieselsäure hat, und ein wasserlösliches Salz eines Metalls enthält, das in der Lage ist, in Wasser ein Hydroxid zu bilden, wobei das Molverhältnis von Silizium zu Metall in der wässrigen Lösung nicht kleiner ist als 2.

Diese hoch polymerisierte Kieselsäure, zusammen mit der geringen Menge von Metallionen, zeigt eine überlegene Fähigkeit zur Flockenbildung, das heißt sie kann große Flocken mit hoher Geschwindigkeit in einem weiten Bereich von Temperaturen und pH-Werten mit Sicherheit und mit geringen Kosten bilden.

Die polymerisierte Kieselsäure kann zubereitet werden durch Polymerisieren von kommerziell verfügbarem Wasserglas (Natriumsilikat), bis dessen Grenzviskosität etwa zweimal größer wird als die Grenzviskosität (0,104 ml/g) von Monokieselsäure.

Die Metallionen, die zusammen mit polymerisierter Kieselsäure existieren können, sind diejenigen von Aluminium und Eisen, die gegenwärtig allgemein als Flockungsmittel verwendet werden. Verwendbar sind auch die Ionen solcher Metalle wie Kupfer, Zink, Mangan und Kalzium, die in Wasser Hydroxide bilden können. Diese Metalle werden verwendet durch Auflösen in solchen Lösungen wie diejenigen von Schwefel- und Salpeter-Säuren.

Somit hat das Flockungsmittel der Erfindung einen hohen Aggregationseffekt auf die in dem zu behandelnden Wasser enthaltenen Verunreinigungen, selbst bei niedriger Temperatur. Es kann aus Lösungen von hochpolymerisierter Kieselsäure bereitet werden, die aus billigem Wasserglas erhalten werden, wobei eine beträchtliche Einsparung an Wasserbehandlungskosten eintritt.

Die Wasserbehandlung wird ausgeführt durch Zugießen von etwa 20 bis 30 mg einer Lösung der Polykieselsäure und des Metallsalzes zu jedem Liter des zu behandelnden Wassers. Das Molverhältnis von Silizium zu Metall oder Si/M wird etwa 2,5 bis 15, wenn das Metall Aluminium ist. Bevorzugte Si/M-Molverhältnisse für andere Metalle als Aluminium sind wie folgt:

Eisen	Si/Fe	2.5 bis 15
Kupfer	Si/Cu	2 bis 18
Magnesium	Si/Mg	2 bis 10
Blei	Si/Pb	6 bis 20
Kobalt	Si/Co	4 bis 10
Zinn	Si/Sn	2 bis 18

Wenn man Polykieselsäure bei normaler Temperatur stehenläßt, wird sie weiter polymerisiert und verfestigt sich dann zu einem Gel. Die Polykieselsäure, die sich in ein Gel verwandelt hat, kann nicht als Flockungsmittel verwendet werden. So ist es erwünscht, das Fortschreiten der weiteren Polymerisation zu unterbinden, wenn einmal die Polykieselsäure zubereitet wurde. Die Polymerisation von Polykieselsäure schreitet schneller voran, wenn der pH-Wert der Lösung der Polykieselsäure nahe bei der Neutralität liegt. Beispielsweise bildet eine Kieselsäure, die in einer saueren Lösung bei einem pH von 4 polymerisiert wird, ein Gel in etwa acht Stunden, wenn der pH der Lösung unverändert gelassen wird. Wenn der pH-Wert der Lösung durch Zugabe verdünnter Schwefelsäure auf 2 geändert wird, bleibt andererseits die gleiche Polykieselsäure selbst nach 140 Stunden stabil und zeigt eine zufriedenstellende Aggregationseigenschaft.

Kommerziell verfügbares Wasserglas kann als Kieselsäure bei der Herstellung des Flockungsmittels gemäß der Erfindung verwendet werden. Vorzugsweise ist die Siliziumkonzentration der Lösung von Kieselsäure zwischen 0,5 Prozent und 2 Prozent. Eisensalz kann zu der zubereiteten Lösung von Kieselsäure entweder direkt oder nach der Polymerisation hinzugefügt werden. Das Zufügen von Eisensalz nach der Polymerisation liefert eine höhere Aggregationsfähigkeit für das Flockungsmittel.

Solche Ferrisalze wie Ferrichlorid sind geeignet zum Hinzufügen zu der Lösung von Kieselsäure, aber andere Eisensalze, die Eisen III-Ionen in der Lösung bilden können, können ebenfalls verwendet werden. Die Flockungsmittel der Erfindung können erhalten werden durch Hinzufügen solcher Eisensalze gelöst in Wasser oder in einem anderen Lösungsmittel zu der Lösung von Kieselsäure. Das so zubereitete Flockungsmittel bleibt ungeliegt und hält

eine angemessene Aggregationsfähigkeit selbst nach etwa 5.000 Stunden aufrecht, wenn es in einem Behälter aus Glas oder dergleichen bei einer Temperatur von 20°C oder in diesem Bereich gelagert wird.

Das Flockungsmittel der Erfindung kann verwendet werden, indem man es einfach in das zu behandelnde Wasser gießt. Ein Flockungsmittel, das aus einer Kombination von polymerisierter Kieselsäure und Eisensalzen hergestellt ist, zeigt eine sehr hohe Aggregationsfähigkeit. Wenn es als Aggregationshilfsmittel zusammen mit einem Aluminiumsulfat, wie normales aktiviertes Silika, verwendet wird, wird ein gutes Ergebnis erzielt, wenn etwa 0,3 ml/l des Flockungsmittels der Erfindung zu 30 mg/l Aluminiumsulfat hinzugefügt wird. Ein noch größerer Effekt wird erzielt, wenn das Salz von Eisen oder anderem Metall in dem Wasser vorliegt, das mit einem Flockungsmittel der Erfindung behandelt werden soll.

#### *Beispiel 1*

Zwei Kilogramm einer sauren Lösung von Kieselsäure mit einem pH von 4 mit einer Siliziumkonzentration von 1,5 Prozent wurden erhalten durch Mischen von 1 kg von 2,3 prozentiger verdünnter Schwefelsäure mit 1 kg einer wässrigen Lösung von Wasserglas mit einer Siliziumkonzentration von 3 Prozent (oder einer Silizium-Dioxid-Konzentration von 6,4 Prozent), die hergestellt wurde durch Verdünnen von kommerziell verfügbarem Wasserglas der Klasse 4 mit Wasser und unter Umrühren. Die erhaltene säurereiche Lösung von Kieselsäure wurde in eine Lösung von Polykieselsäure polymerisiert durch langsames Umrühren bei Raumtemperatur (27°C). Probe A1, Probe A2 und Probe A3 wurden in vorgegebenen Zeitabständen aus dem Behälter entnommen, der die Lösung der Polykieselsäure enthielt, oder, spezieller, zwei, vier und sechs Stunden nach dem Beginn der Polymerisation. Die Grenzviskosität der einzelnen Proben, bestimmt nach der Methode gemäß JIS (Japanese Industrial Standard) Z 8803 wird im folgenden angegeben:

Probe A1 ..... 0,21

Probe A2 ..... 0,36

Probe A3 ..... 0,67

Dann wurde zu jeder Probe zwanzigprozentige Schwefelsäure zugegeben, um den pH-Wert auf 2,0 einzustellen.

Aggregationstests wurden mit dem zu behandelnden Wasser durchgeführt (bei einer Temperatur von 25°C mit einer Trübung von 219 mg/l) mittels eines Topfversuchs (mit schnellem, mittlerem und langsamem Rühren, das bei 120 Umdrehungen/Minute zwei Minuten lang, bei 60 Umdrehungen/Minute drei Minuten lang und bei 30 Umdrehungen/Minute zwei Minuten lang durchgeführt wurde), wobei Flockungsmittel verwendet wurden, die durch Hinzufügen von Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) zu den genannten Proben hergestellt wurden. Die Flockungsmittel wurden in das zu behandelnde Wasser gegossen, so daß die Menge von Aluminiumsulfat in dem Wasser 60 mg/l betrug. Dann wurde ein Test durchgeführt, um das Molverhältnis von Silizium und Aluminium in jeder Probe zu verändern. Die Tabelle 1 zeigt die Zeit, die zwischen dem Beginn des Tests und dem Auftreten von zusammengeballten Flocken verstrich, sowie die durchschnittliche Größe der erhaltenen Flocken. Die Flockengrößen wurden auf der Basis der während des Tests aufgenommenen Fotografien bestimmt. A, B und andere Buchstaben in der Tabelle repräsentieren die folgenden Größenbereiche:

- A ..... 0,2 mm und darunter
- B ..... 0,2 mm bis 0,3 mm
- C ..... 0,3 mm bis 0,5 mm
- D ..... 0,5 mm bis 1,0 mm
- E ..... 1,0 mm bis 1,5 mm
- F ..... 1,5 mm bis 2,0 mm
- G ..... 2,0 mm bis 5,0 mm
- H ..... 5,0 mm und darüber

TABELLE 1

Probe	A 1		A 2		A 3	
Si/Al Mol-Ver- hältnis	Zeit bis zum Auftreten von Flocken (Sek.)	Flocken- größe	Zeit bis zum Auftreten von Flocken (Sek.)	Flocken- größe	Zeit bis zum Auftreten von Flocken (Sek.)	Flocken- größe
2,4	25	D	30	D	30	D
3,6	23	E	25	E	20	E
4,8	15	E	15	E	15	E
5,9	20	E	20	F	20	F
7,1	30	E	25	F	20	F
8,3	40	F	30	F	20	F
9,5	45	D	32	F	20	G
11	53	C	35	G	20	G

Wie aus den obigen Testergebnissen ersichtlich ist, haben die sauren Lösungen von Polykieselsäure angemessene Aggregationseffekte hervorgebracht, selbst wenn das Verhältnis des koexistierenden Metalls niedrig war, wobei ein Anstieg im Polymerisationsgrad eine wirksamere Aggregation hervorbringt.

### Beispiel 2

Proben A4, A5 und A6 wurden bereitet durch Hinzufügen von Lösungen verschiedener Metallsalze, wie unten angegeben, zu einer sauren Lösung von Polykieselsäure, die durch das bei Beispiel 1 verwendete Verfahren hergestellt wurde. (Die saure Lösung wurde drei Stunden nach dem Beginn der Polymerisation entnommen und hatte eine Grenzviskosität von 0,27). Die Proben wurden in das gleiche zu behandelnde Wasser (bei 25°C) gegossen, wie das in Beispiel 1 verwendete, so daß die Menge des Metallsalzes in dem Wasser 60 mg/l betrug, und Topfversuche wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei Beispiel 1 durchgeführt.

Probe A4 .....	Kupfersulfat .....	Si/Cu Mol-Verhältnis = 4,4
Probe A5 .....	Zinkchlorid .....	Si/Zn Mol-Verhältnis = 3,6
Probe A6 .....	Mangan-chlorid ....	Si/Mn Mol-Verhältnis = 7,1



Die Zeit bis zum Auftreten von Flocken und die durchschnittliche Flockengröße bei den einzelnen Proben ergaben sich wie in Tabelle 2 gezeigt.

TABELLE 2

Probe	A4	A5	A6
Zeit bis zum Auftreten von Flocken (Sek.)	13	12	8
Durchschnitt- liche Flocken- größe	E	E	E

Wie ersichtlich, hat die saure Lösung von Polykieselsäure ausgezeichnete Aggregationswirkungen auch in Gegenwart der Ionen anderer Metalle als Aluminium gezeigt.

### Beispiel 3

Proben A7 bis A11 wurden zubereitet durch individuelles Hinzufügen und Lösen von Kupfersulfat, Ferrinitrat, Zinkchlorid, Manganchlorid und Magnesiumchlorid zu einer sauren Lösung von Polykieselsäure, die nach dem in Beispiel 1 benutzten Verfahren zubereitet wurde. (Die saure Lösung wurde vier Stunden nach dem Beginn der Polymerisation entnommen). Die Proben A7 bis A11 und die in Beispiel 1 verwendete Probe 2 wurden Aggregationstests des zu behandelnden Wassers unterworfen, dessen Temperatur sehr niedrig bei 3°C lag (mit einer Trübung von 220 mg/l). Die Proben wurden so hinzugefügt, daß die Menge des Metallsalzes in dem Wasser 80 mg/l betrug. Die Mol-Verhältnisse von Silizium anderen Metallen in den Proben waren wie folgt:

Probe A2 .....	Si/Al	-	Mol-Verhältnis .....	5,0
Probe A7 .....	Si/Cu	-	Mol-Verhältnis .....	4,4
Probe A8 .....	Si/Fe	-	Mol-Verhältnis .....	5,2
Probe A9 .....	Si/Zn	-	Mol-Verhältnis .....	2,4
Probe A10 ...	Si/Mn	-	Mol-Verhältnis .....	7,1
Probe A11 ...	Si/Mg	-	Mol-Verhältnis .....	3,4

Die Zeit bis zum Auftreten von Flocken und die durchschnittliche Flockengröße bei den einzelnen Proben waren wie in Tabelle 3 gezeigt.

TABELLE 3

Probe	A2 (Al)	A7 (Cu)	A8 (Fe)	A9 (Zn)	A10 (Mn)	A11 (Mg)
Zeit bis zum Auftreten von Flocken (Sek.)	60	25	20	10	10	40
Durchschnitt- liche Flocken- größe	F	E	E	E	F	G

Wie man sehen kann, ergab die saure Lösung von Polykieselsäure ausgezeichnete Aggregations-effekte in Gegenwart verschiedener Arten von Metallionen auch bei dem Wasser mit niedriger Temperatur.

**Beispiel 4**

Zwei Liter einer Lösung von Kieselsäure mit einem pH von 2,0 und einer Siliziumkonzentration von 3,3 Prozent wurden erhalten durch Hinzufügen unter Umrühren von einem Liter einer wässrigen Lösung von Wasserglas, die durch Verdünnen von kommerziell erhältlichem Wasserglas der Klasse 4 mit Wasser zubereitet wurde, wobei die Siliziumkonzentration auf 6,6 Prozent eingestellt wurde, zu einem Liter von 1,3 N-HCl. 30 Milliliter der erhaltenen sauren Lösung von Kieselsäure wurden jeweils in neun Becher für Proben B1 bis B9 entnommen. Die Probe B1 wurde bereitet durch Hinzufügen von 2 N-HCl, bis der pH-Wert 1,0 wurde, und durch Zufügen von Wasser, bis das Volumen 50 ml betrug. Die Proben B2 bis B9 wurden zubereitet durch Hinzufügen verschiedener Arten von Metallsalzen, Einstellen des pH auf 1,0 mit 2 N-HCl und Hinzufügen von Wasser, bis das Volumen 50 ml betrug. Die Gelierzeit der Proben B1 bis B9 wurde gemessen, indem sie bei einer Temperatur von 60°C gehalten wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt:

**TABELLE 4**

Probe Nr.	Zugesetztes Metallsalz	Zugesetzte Menge	Gelier- zeit (h)
B1	---	0	23
B2	Natriumchlorid (NaCl)	0,52	22
B3	Kupferchlorid ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	1,52	16
B4	Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	1,82	20
B5	Kalziumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ )	0,99	20
B6	Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	2,16	16
B7	Ferrichlorid ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	2,41	52
B8	Nickelchlorid ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	2,12	21
B9	Manganchlorid ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	1,77	21

Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich ist, gelierte die Lösung von Kieselsäure, der Ferrichlorid zugesetzt wurde, nicht sehr viel länger als die Lösungen von Kieselsäure, denen die Salze anderer Metalle hinzugefügt wurden.

#### **Beispiel 5**

Sechshundert Milliliter einer Lösung von Kieselsäure mit einem pH von 2,0 und einer Siliziumkonzentration von 3,3 Prozent wurden erhalten durch Hinzufügen unter Umrühren von 300 ml einer wässrigen Lösung von Wasserglas, die durch Verdünnen von kommerziell erhältlichem Wasserglas der Klasse 4 mit Wasser erhalten wurde, wobei die Siliziumkonzentration auf 6,6 Prozent eingestellt wurde, zu 300 ml von 1,3 N-HCl. Nach dem Auflösen von 100 g Ferrichlorid wurde Wasser zu der Lösung hinzugefügt, bis das Volumen 800 ml betrug. Vierzig Milliliter der erhaltenen Lösung von Kieselsäure, die Eisenionen enthielt, wurden jeweils in sieben Becher für Proben B13 bis B20 entnommen. Nach dem Auflösen verschiedener Arten von Metallsalzen, wie bei Beispiel 1, wurden die Proben B13 bis B20 zubereitet durch Einstellen des pH auf 1,0 mit 2 N-HCl und Hinzufügen von Wasser, bis das Volumen 50 ml betrug. Die Gelierzeit der Proben B13 bis B20 wurde gemessen, indem sie bei einer Temperatur von 60°C gehalten wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

TABELLE 5

Probe Nr.	Ferrichlorid (g)	Koexistierendes Metallsalz	Zugesetzte Menge (g)	Gelier- Zeit (h)
B13	5,0	Natriumchlorid (NaCl)	0,52	46
B14	5,0	Kupferchlorid (CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	1,52	36
B15	5,0	Magnesiumchlorid (MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	1,82	38
B16	5,0	Kalziumchlorid (CaCl <sub>2</sub> )	0,99	39
B17	5,0	Aluminiumchlorid (AlCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	2,16	30
B18	5,0	Ferrichlorid (FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	2,41	55
B19	5,0	Nickelchlorid (NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	2,12	38
B20	5,0	Manganchlorid (MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O)	1,77	38

Wie ein Vergleich von Tabelle 5 mit Tabelle 4 zeigt, sind Eisenionen, die zusammen mit anderen Metallionen verwendet werden, für die Verzögerung des Gelierens von Kieselsäure in gleicher Weise wirksam, als wenn sie einzeln verwendet würden.

Ein Topfversuch wurde mit den Proben B13 bis B20 durchgeführt. Die Versuchsbedingungen waren wie folgt: Trübung des rohen Wassers = 110 Grad, Zugießverhältnis des Flockungsmittels = 1,0 ml/l, Wassertemperatur = 12,5°C, schnelles Rühren bei 120 Umdrehungen/Minute für zwei Minuten, Umrühren mit mittlerer Geschwindigkeit bei 60 Umdrehungen/Minute für 3 Minuten, und langsames Umrühren bei 30 Umdrehungen/Minute für zwei Minuten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

TABELLE 6

Probe Nr.	Zeit bis zum Auftreten von Flocken (Sek.)	Durchschnitt- liche Flocken- größe (mm)	Trübung des Überschusses 5 Min. nach Beendigung des Topfversuchs (Grad)
B13	25	D	0,3
B14	20	E	0,2
B15	25	E	0,1
B16	25	E	0,1
B17	150	E	0,1
B18	25	E	0,1
B19	30	E	0,2
B20	25	E	0,1

Wie aus Obigem ersichtlich ist, zeigen Flockungsmittel, die aus den Lösungen von Kieselsäure, die Eisenionen enthalten, hergestellt sind, ebenfalls eine sehr hohe Aggregationsfähigkeit in Gegenwart von anderen Metallionen.

Wie im Vorstehenden gezeigt wurde, halten die Flockungsmittel dieser Erfindung eine ausgezeichnete Aggregationsfähigkeit aufrecht, ohne daß sie für eine sehr viel längere Zeit gelieren als herkömmlich verwendete aktivierte Kieselsäure. Selbst nach einer Lagerung von vielen Stunden ist ihre Wirksamkeit nicht verlorengegangen. Sie können entweder als Hauptaggregationsmittel oder als Aggregationshilfsmittel für die Wasserbehandlung verwendet werden.

.-.-.-.

Deutsches Patent P 38 76 792.9-08  
Europäisches Patent EP 0 340 353  
Suido Kiko Kabushiki Kaisha  
Unser Aktenzeichen: se-de-12

08. März 1993  
L/pe

### **PATENTANSPRÜCHE**

1. Flockungsmittel für die Wasserbehandlung, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine wässrige Lösung enthält, die einen pH-Wert nicht größer als 2 hat und die eine Polykieselsäure, die eine Grenzviskosität nicht kleiner als zweimal diejenige von Monokieselsäure hat, und ein wasserlösliches Salz eines Metalls enthält, das in der Lage ist, in Wasser ein Hydroxid zu bilden, wobei das Molverhältnis von Silizium zu Metall in der wässrigen Lösung nicht kleiner ist als 2.
2. Flockungsmittel für die Wasserbehandlung nach Anspruch 1, bei dem das Metall Aluminium, Eisen, Zink, Kupfer, Magnesium, Mangan, Blei, Kobalt, Kalzium oder Zinn ist.
3. Flockungsmittel für die Wasserbehandlung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, das eine Substanz enthält, die in der Lage ist, Eisen III-Ionen in der Lösung zu bilden, um die Gelierzeit der Kieselsäure zu verlängern.
4. Flockungsmittel für die Wasserbehandlung nach Anspruch 3, bei dem die Substanz, die Eisen III-Ionen bilden kann, Ferrichlorid ist.
5. Flockungsmittel für die Wasserbehandlung nach Anspruch 3 oder Anspruch 4, bei dem die Kieselsäurelösung mit einem anderen Metallsalz gemischt ist als mit der Substanz, die Eisen III-Ionen bilden kann.